

3/7/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

015163913

WPI Acc.No: 2003-224441/ **200322**

Electrolyte film for fuel cell, has sulfone group component grafted to cross-linking fluoro-resin

Patent Assignee: HITACHI CABLE LTD (HITD)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No Kind Date Applicat No Kind Date Week

JP 2002313364 A 20021025 JP 2001114951 A 20010413 200322 B

Priority Applications (No Type Date): JP 2001114951 A 20010413

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

JP 2002313364 A 6 H01M-008/02

Abstract (Basic): **JP 2002313364 A**

NOVELTY - A sulfone group component is grafted to cross-linking fluoro-resin by irradiating an ionizing radiation at a temperature that is higher than melting point of resin to form a graft copolymer of fluoro-resin.

DETAILED DESCRIPTION - INDEPENDENT CLAIMS are also included for the following:

- (1) Electrolyte film manufacturing method; and
- (2) Fuel cell.

USE - For fuel cell (claimed).

ADVANTAGE - The film has sufficient mechanical strength and excellent ion-exchange property.

pp; 6 DwgNo 0/0

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-313364
(P2002-313364A)

(43) 公開日 平成14年10月25日 (2002. 10. 25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	P 4 F 0 7 3
C 0 8 J 7/00	3 0 5 CEW	C 0 8 J 7/00	3 0 5 5 H 0 2 6 CEWZ
	7/14	7/14	
	7/16	7/16	

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-114951(P2001-114951)

(22) 出願日 平成13年4月13日 (2001. 4. 13)

(71) 出願人 000005120

日立電線株式会社
東京都千代田区大手町一丁目6番1号

(72) 発明者 山本 康彰

茨城県日立市日高町5丁目1番1号 日立
電線株式会社総合技術研究所内

(72) 発明者 西 甫

茨城県日立市日高町5丁目1番1号 日立
電線株式会社総合技術研究所内

(74) 代理人 100116171

弁理士 川澄 茂

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池用電解質膜及びその製造方法並びに燃料電池

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 十分な機械的強度を有し、しかも、優れたイオン交換性を有する燃料電池用電解質膜及びこれを用いた燃料電池の提供。

【解決手段】 樹脂の融点以上の温度で電離性放射線を照射して架橋させる架橋ふっ素樹脂に、スルホン基を有する成分がグラフトされている改質ふっ素樹脂からなる燃料電池用電解質膜。ふっ素樹脂はテトラフルオロエチレン系重合体テトラフルオロエチレン-パーフルオロ系共重合体およびテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン系共重合体から選ばれる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】樹脂の融点以上の温度で電離性放射線を照射して架橋させてなる架橋ふっ素樹脂に、スルホン基を有する成分がグラフトされた改質ふっ素樹脂からなることを特徴とする燃料電池用電解質膜。

【請求項2】前記スルホン基を有する成分は、スルホン基単独、スルホン化アルキル、スルホン化芳香族化合物及びスルホン化含ふっ素化合物から選ばれる少なくとも1種である請求項1記載の燃料電池用電解質膜。

【請求項3】前記改質ふっ素樹脂は、前記架橋ふっ素樹脂にスルホン基を有する化合物をグラフトしたものである請求項1記載の燃料電池用電解質膜。

【請求項4】前記改質ふっ素樹脂は、前記架橋ふっ素樹脂に有機化合物をグラフト後、当該グラフト体をスルホン化したものである請求項1記載の燃料電池用電解質膜。

【請求項5】前記有機化合物は、炭化ふっ素化合物、炭化水素化合物、芳香族化合物から選ばれる少なくとも1種である請求項4記載の燃料電池用電解質膜。

【請求項6】前記ふっ素樹脂は、テトラフルオロエチレン系重合体、テトラフルオロエチレン-パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)系共重合体及びテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン系共重合体から選ばれる少なくとも1種である請求項1記載の燃料電池用電解質膜。

【請求項7】引張破断強度が10MPa以上で伸びが50%以上である請求項1記載の燃料電池用電解質膜。

【請求項8】ふっ素樹脂に、酸素濃度10torr以下の不活性ガス雰囲気下で、且つ当該ふっ素樹脂の融点以上に加熱された状態で電離性放射線を照射線量0.1kGy~10MGyの範囲で照射して架橋させて得た架橋ふっ素樹脂膜に、電離性放射線を照射線量10kGy~5MGy照射してスルホン基を有する化合物をグラフトすることを特徴とする燃料電池用電解質膜の製造方法。

【請求項9】ふっ素樹脂に、酸素濃度10torr以下の不活性ガス雰囲気下で、且つ当該ふっ素樹脂の融点以上に加熱された状態で電離性放射線を照射線量0.1kGy~10MGyの範囲で照射して架橋させて得た架橋ふっ素樹脂膜に、電離性放射線を照射線量10kGy~5MGy照射して有機化合物をグラフト後、当該グラフト体をスルホン化することを特徴とする燃料電池用電解質膜の製造方法。

【請求項10】樹脂の融点以上の温度で電離性放射線を照射して架橋させてなる架橋ふっ素樹脂に、スルホン基を有する成分がグラフトされた改質ふっ素樹脂からなる電解質膜が、燃料極と空気極の間に設けられていることを特徴とする燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、優れた機械的強度を有する燃料電池用電解質膜及びその製造方法、並びにこれを用いた高分子電解質型燃料電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】高分子電解質型燃料電池は、固体高分子よりなる電解質膜と、この電解質膜を挟むようにして設けられた燃料極と空気極とで構成されている。固体高分子よりなる電解質膜としては、例えば、パーフルオロスルホン酸ポリマからなるものが従来より知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、パーフルオロスルホン酸ポリマからなる固体高分子電解質膜は、多工程に亘る重合過程を経て製造されるため高価であり、また、電池ユニット組立時や運転時の耐クリープ性が不十分であるため電圧低下やショート等を起こす可能性があり、信頼性の点で課題が残されている。

【0004】本発明の目的は、十分な機械的強度を有し、しかも、優れたイオン交換性を有する燃料電池用電解質膜及びこれを用いた燃料電池を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記目的を達成するため、樹脂の融点以上の温度で電離性放射線を照射して架橋させてなる架橋ふっ素樹脂に、スルホン基を有する成分がグラフトされた改質ふっ素樹脂からなる燃料電池用電解質膜を提供する。また、本発明は、前記燃料電池用電解質膜の製造方法として、ふっ素樹脂に、酸素濃度10torr以下の不活性ガス雰囲気下で、且つ当該ふっ素樹脂の融点以上に加熱された状態で電離性放射線を照射線量0.1kGy~10MGyの範囲で照射して架橋させて得た架橋ふっ素樹脂膜に、電離性放射線を照射線量10kGy~5MGy照射してスルホン基を有する化合物をグラフトさせる燃料電池用電解質膜の製造方法、及びふっ素樹脂に、酸素濃度10torr以下の不活性ガス雰囲気下で、且つ当該ふっ素樹脂の融点以上に加熱された状態で電離性放射線を照射線量0.1kGy~10MGyの範囲で照射して架橋させて得た架橋ふっ素樹脂膜に、電離性放射線を照射線量10kGy~5MGy照射して有機化合物をグラフト後、当該グラフト体をスルホン化する燃料電池用電解質膜の製造方法を提供する。更に、本発明は、樹脂の融点以上の温度で電離性放射線を照射して架橋させてなる架橋ふっ素樹脂に、スルホン基を有する成分がグラフトされた改質ふっ素樹脂からなる電解質膜が、燃料極と空気極の間に設けられている燃料電池を提供する。

【0006】このように、本発明の電解質膜は、照射架橋架橋ふっ素樹脂にスルホン基を有する化合物を電離性放射線の照射によりグラフトしたものであり、製造工程が簡略化されることにより低価格化を図ることができ、

しかもふっ素樹脂成形体の機械的特性を損なうことなくイオン交換性を付与することができる。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明に使用されるふっ素樹脂としては、前述したPTFE、PFA、FEPといったものをあげることができ、ふっ素樹脂成形体の形状は特に限定されるものではないが、シート状、フィルム状、ブロック状、繊維状のいずれでもよく、又、これら材料同士あるいはこれら材料と他の材料との積層体や複合体であってもよい。

【0008】上記PTFEの中には、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）、ヘキサフルオロプロピレン、（パーフルオロアルキル）エチレン、あるいはクロロトリフルオロエチレン等の共重合性モノマーに基づく重合単位を1モル%以下含有するものも含まれる。また、上記共重合体形式のふっ素樹脂の場合、その分子構造の中に少量の第3成分を含むことは有り得る。

【0009】本発明における架橋ふっ素樹脂は、ふっ素樹脂に酸素濃度10torr以下の不活性ガス雰囲気下で、且つふっ素樹脂の融点以上に加熱された状態で電離性放射線を照射線量0.1kGy～10MGyの範囲で照射することにより得ることができる。酸素濃度が10torrを超える雰囲気下では、十分な架橋効果を達成できず、又、電離性放射線の照射線量が0.1kGy未満では十分な架橋効果を達成できず、10MGyを超えると伸び等の著しい低下を招く。なお、架橋ふっ素樹脂成形体は、シート又はブロック等の形状のふっ素樹脂成形体に電離性放射線を照射して製造してもよく、又、電離性放射線を照射したふっ素樹脂粉末を圧縮成形等によりシート又はブロック等の形状に成形してもよい。

【0010】ふっ素樹脂を架橋するときの電離性放射線としては、 γ 線、電子線、X線、中性子線、あるいは高エネルギーイオン等が使用される。電離性放射線を照射する際には、ふっ素樹脂をその結晶融点以上に加熱しておく必要がある。例えばふっ素樹脂としてPTFEを使用する場合には、この材料の結晶融点である327℃よりも高い温度にふっ素樹脂を加熱した状態で電離性放射線を照射する必要がある。また、PFAやFEPを使用する場合には、前者が310℃、後者が275℃に特定される融点よりも高い温度に加熱して照射する。ふっ素樹脂をその融点以上に加熱することは、ふっ素樹脂を構成する主鎖の分子運動を活発化させることになり、その結果、分子間の架橋反応を効率良く促進させることが可能となる。但し、過度の加熱は、逆に分子主鎖の切断と分解を招くようになるので、このような解重合現象の発生を抑制する意味合いから、加熱温度はふっ素樹脂の融点よりも10～30℃高い範囲内に抑えるべきである。

【0011】本発明の改質ふっ素樹脂は、上記のようにして得た照射架橋ふっ素樹脂の表面にスルホン基を有す

る化合物を電離性放射線の照射によりグラフトさせることにより得ることができる。放射線を用いるグラフト法には、ふっ素樹脂の主鎖ポリマーにあらかじめ放射線を照射してグラフトの起点となるラジカルを生成させた後、ふっ素樹脂をスルホン基を有する化合物と接触させる前照射法、スルホン基を有する化合物とふっ素樹脂の共存下に電離性放射線を照射する同時照射法とがあるが、本発明においてはいずれの方法をも採用できる。更に、本発明においては、架橋ふっ素樹脂の表面に炭化ふっ素化合物、炭化水素化合物、芳香族化合物から選ばれる化合物を電離性放射線の照射によりグラフトして後、当該グラフト体をスルホン化する方法も採用できる。

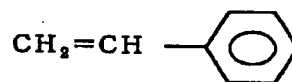
【0012】電離性放射線としては、 γ 線、電子線、X線、陽子線などの100keV以上の放射線やイオンであって、ふっ素樹脂中を10～100 μ m以上透過できるものをあげることができ、高エネルギーのプラズマなども用いることができる。電離性放射線の照射線量は10kGy～5MGyが好ましく、10kGy未満では官能基の特性が有効に作用する程度のグラフト反応効果が達成されにくい傾向にあり、5MGyを超えると伸び等の著しい低下を招く傾向にある。又、電離性放射線を照射するときの温度が高くなると、ラジカルの消滅が起こるので、照射時の温度は室温ないしそれ以下が好ましい。更に、電離性放射線の照射は、不活性ガス雰囲気で行ってもよく、又、酸素の存在下で行ってもよい。

【0013】架橋ふっ素樹脂にグラフト重合されるスルホン基を有する化合物としては、スルホン基単独、スルホン化スチレン、スルホン化ポリスチレン、スルホン化ベンゼン及びスルホン化ポリエーテルサルホンに代表されるスルホン化芳香族化合物、スルホン化含ふっ素エーテル、スルホン化含ふっ素ポリエーテル及びスルホン化含ふっ素エポキシドに代表されるスルホン化含ふっ素化合物、並びにスルホン化アルキル等が挙げられる。

【0014】本発明においては、架橋ふっ素樹脂にスルホン基を有する化合物をグラフト結合させてもよく、また、架橋ふっ素樹脂に有機化合物をグラフト結合させ、その後グラフト結合した化合物を例えばクロロスルホン酸を用いてスルホン化してもよい。後者の場合の有機化合物としては、芳香族化合物、炭化ふっ素化合物、炭化水素化合物があり、芳香族化合物としては、例えば、

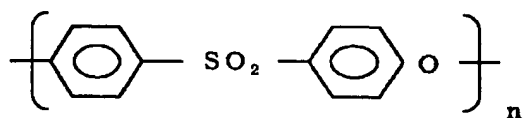
【0015】

【化1】

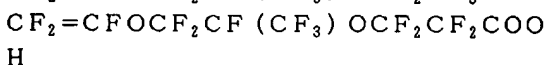
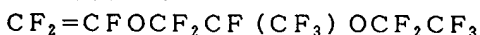


【0016】

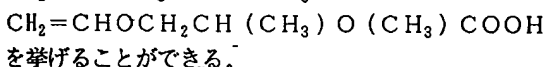
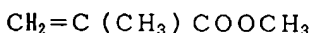
【化2】



【0017】を挙げることができ、炭化ふっ素化合物としては、例えば、



を挙げることができ、炭化水素化合物としては、例えば、



を挙げることができる。

【0018】架橋ふっ素樹脂にグラフトする化合物は、有機溶剤に溶解し、溶液として放射線グラフト反応に用いることができる。この有機溶剤としては、有機化合物を均一に溶解するが、ふっ素樹脂は溶解しない有機溶剤が好ましく、例えば、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール等のアルコール類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素、n-ヘプタン、シクロヘキサン等の脂肪族ないし脂環族炭化水素、あるいは混合溶媒が用いられる。これらのなかでも架橋ふっ素樹脂を膨潤させるものが好ましい。

【0019】放射線グラフト後の架橋ふっ素樹脂に対しては、必要に応じて有機溶剤、例えば、メタノール、エタノール、プロピルアルコール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素、あるいはこれらの混合物で洗浄してもよい。

【0020】

【実施例】【実施例1】厚さ50μmのPTFEフィルム2.1gに対して酸素濃度0.5torrの窒素(800torr)ガス雰囲気下、340°Cの加熱温度のもとで電子線(加速電圧2MeV)を照射線量300kGy照射し、架橋PTFEフィルムを得た。架橋前と架橋後のPTFEフィルムの融点と結晶化温度を走査型示差熱量計を用いて測定したところ、未架橋PTFEフィルムの融点は330°C、結晶化温度は310°Cであったのに対し、架橋PTFEフィルムの融点は305°C、結晶化温度は277°Cであった。又、架橋PTFEフィルムを電子スピン共鳴装置を用いて残存ラジカル量を測定したところ、残存ラジカルは全く認められなかった。

【0021】次に、H型ガラス製アンブルの一方にスチレン溶液100mlを入れ、真空中で凍結-融解を繰り返して脱気した。一方、架橋PTFEフィルムの0.8

gを窒素ガス中、室温で500kGyの電子線(加速電圧2MeV、電流2.8mA)を照射した後、不活性ガス中でガラスアンブルのもう一方に入れ、10⁻³torr程度の真空にした。この後、スチレンを含む溶液を融解して架橋PTFEフィルム側に移し、60°Cで2時間反応させた。反応後、アンブルを開放してPTFEフィルムを取り出し、ベンゼン、次いでアセトンで洗浄し、減圧乾燥した。PTFEフィルムの反応前後の重量差から求めたグラフト率は30%であった。このフィルムを更にアセトン抽出を繰り返しても重量は変化しなかった。

【0022】グラフトした架橋PTFEフィルムを冷却管付フラスコに入れ、クロロスルホン酸100ml中に入れ、湯浴中で30分間加熱した。得られた架橋PTFEフィルムの赤外線吸収スペクトルから、新たにスルホン酸基による吸収が認められた。このイオン交換膜の性能は、電流密度が1.5A/cm²、40%NaOH水溶液中での電気抵抗が0.05Ω・cm²であった。また、グラフト後の架橋PTFEフィルムの引張破断強度は16MPa、伸びは150%であった。耐クリープ試験は、シートを10枚積層したサンプルに断面積1mm²のプローブを用い、ASTMD621-64に準じ200°Cで7.2MPaの圧力を24時間加え、その後、解体し24時間後の永久変形率を測定して行った。その永久変形率は2%であった。

【実施例2】厚さ50μmのPTFEフィルム2.1gに対して実施例1と同様に電子線を照射して架橋PTFEフィルムを得た。この架橋PTFEフィルムに、空气中、常温で電子線を30kGy照射し、グラフトの前処理を行った。

【0023】次に、H型ガラス製アンブルの一方にスチレン溶液100mlを入れ、真空中で凍結-融解を繰り返して脱気した。一方、上記のグラフトの前処理を行った架橋PTFEフィルムを窒素ガス中でガラスアンブルのもう一方に入れ、10⁻³torr程度の真空にした。この後、スチレンを含む溶液を融解して架橋PTFEフィルム側に移し、100°Cで2時間反応させた。反応後、アンブルを開放してPTFEフィルムを取り出し、ベンゼン、次いでアセトンで洗浄し、減圧乾燥した。PTFEフィルムの反応前後の重量差から求めたグラフト率は30%であった。このフィルムを更にアセトン抽出を繰り返しても重量は変化しなかった。

【0024】グラフトした架橋PTFEフィルムを冷却管付フラスコに入れ、クロロスルホン酸100ml中に入れ、湯浴中で30分間加熱した。得られた架橋PTFEフィルムの赤外線吸収スペクトルから、新たにスルホン基による吸収が認められた。このイオン交換膜の性能は、電流密度が1.0A/cm²、40%NaOH水溶液中での電気抵抗が0.10Ω・cm²であった。また、グラフト後の架橋PTFEフィルムの引張破断強度は1

3 MPa、伸びは200%であった。耐クリープ試験での永久変形率は2.5%であった。

【実施例3】厚さ50 μ mのPTFEフィルム2.1g(大きさ約20cm \times 10cm)を酸素濃度0.5 torrの窒素(800 torr)ガス雰囲気下、330°Cの加熱温度のもとで電子線(加速電圧2 MeV)を照射線量100 kGy照射し、架橋PTFEフィルムを得た。この架橋PTFEフィルムを、窒素ガス雰囲気中において、50°C以上の温度で50時間以上加熱して、残存ラジカルがほぼ完全に消滅したことを電子スピン共鳴装置で確認した。

【0025】この架橋PTFEフィルムを実施例2と同様の方法でスチレンの代わりに $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_3\text{F}$ を60°Cでグラフトさせた。グラフト率は10%であった。これを25%NaOHに浸漬し、90°Cで10時間保持した。その後、6N-HClを用い、20°Cで5時間浸漬してスルホン化を行った。このイオン交換膜の性能は、電流密度が1.0 A/cm²、40%NaOH水溶液中での電気抵抗が0.12 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ であった。また、グラフト後の架橋PTFEフィルムの引張破断強度は16 MPa、伸びは130%であった。耐クリープ試験での永久変形率は3.0%であった。

【実施例4】厚さ50 μ mのPTFEフィルム2.1g(大きさ約20cm \times 10cm)を酸素濃度0.5 torrの窒素(800 torr)ガス雰囲気下、330°Cの加熱温度のもとで電子線(加速電圧2 MeV)を照射線量100 kGy照射し、架橋PTFEフィルムを得た。この架橋PTFEフィルムを、窒素ガス雰囲気中において、50°C以上の温度で50時間以上加熱して、残存ラジカルがほぼ完全に消滅したことを電子スピン共鳴装置で確認した。

【0026】この架橋PTFEフィルムを実施例2と同様の方法でスチレンの代わりに $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_3\text{H}$ を60°Cでグラフトさせた。グラフト率は15%であった。このイオン交換膜の性能は、電流密度が1.8 A/cm²、40%NaOH水溶液中での電気抵抗が0.20 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ であった。また、グラフト後の架橋PTFEフィルムの引張破断強度は15 MPa、伸びは80%であった。耐クリープ試験での永久変形率は3.7%であった。

【実施例4】厚さ50 μ mのPTFEフィルム2.1g(大きさ約20cm \times 10cm)を酸素濃度0.5 torrの窒素(800 torr)ガス雰囲気下、330°C

Cの加熱温度のもとで電子線(加速電圧2 MeV)を照射線量100 kGy照射し、架橋PTFEフィルムを得た。この架橋PTFEフィルムを、窒素ガス雰囲気中において、50°C以上の温度で50時間以上加熱して、残存ラジカルがほぼ完全に消滅したことを電子スピン共鳴装置で確認した。

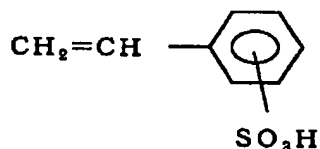
【0027】この架橋PTFEフィルムを実施例2と同様の方法でスチレンの代わりに $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_3\text{H}$ を60°Cでグラフトさせた。グラフト率は15%であった。このイオン交換膜の性能は、電流密度が1.8 A/cm²、40%NaOH水溶液中での電気抵抗が0.20 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ であった。また、グラフト後の架橋PTFEフィルムの引張破断強度は15 MPa、伸びは80%であった。耐クリープ試験での永久変形率は3.7%であった。

【実施例5】厚さ50 μ mのPTFEフィルム2.1g(大きさ約20cm \times 10cm)を酸素濃度0.5 torrの窒素(800 torr)ガス雰囲気下、330°Cの加熱温度のもとで電子線(加速電圧2 MeV)を照射線量100 kGy照射し、架橋PTFEフィルムを得た。この架橋PTFEフィルムを、窒素ガス雰囲気中において、50°C以上の温度で50時間以上加熱して、残存ラジカルがほぼ完全に消滅したことを電子スピン共鳴装置で確認した。

【0028】この架橋PTFEフィルムを実施例2と同様の方法でスチレンの代わりに

【0029】

【化3】



【0030】を60°Cでグラフトさせた。グラフト率は20%であった。このイオン交換膜の性能は、電流密度が1.2 A/cm²、40%NaOH水溶液中での電気抵抗が0.15 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ であった。また、グラフト後の架橋PTFEフィルムの引張破断強度は14 MPa、伸びは60%であった。耐クリープ試験での永久変形率は4.5%であった。

【0031】

【発明の効果】以上説明してきた本発明によれば、十分な機械的強度を有し、しかも、優れたイオン交換性を有する燃料電池用電解質膜を実現できる。

!(6) 002-313364 (P2002-31JL8

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

キーワード(参考)

H 0 1 M 8/10

H 0 1 M 8/10

// C 0 8 L 27:12

C 0 8 L 27:12

(72)発明者 浅野 健次

茨城県日立市日高町5丁目1番1号 日立

電線株式会社総合技術研究所内

Fターム(参考) 4F073 AA32 BA16 BB01 CA41 CA63

EA37 FA05

5H026 AA06 BB00 BB10 CX05 EE19

HH00 HH05 HH09